

ZBIGNIEW FLORJAŃCZYK,
ANNA KOZERA-SZAŁKOWSKA,
EWA ZYGADŁO-MONIKOWSKA, IZABELA ŁACH

Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny
ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa
e-mail: evala@ch.pw.edu.pl

Anionowa kopolimeryzacja oksiranów z cyklicznymi bezwodnikami katalizowana przez SO₂

SO₂-CATALYZED ANIONIC COPOLYMERIZATION OF OXIRANES WITH CYCLIC ANHYDRIDES

Summary — A study was made on the activating effect of SO₂ on the reactivity of the oxirane ring to catalyze the amine-initiated copolymerizations of olefin oxides with cyclic anhydrides of carboxylic acids. Ethylene oxide and succinic anhydride were copolymerized anionically in the presence of tri-*n*-propyl amine (TPA) with SO₂ added or not added (Table 2). In the presence of SO₂, the induction period was much shorter, the conversion degree much higher and the M_n of the products much smaller. At higher contents (*e.g.*, 10 mol %), SO₂ not only acted as a catalyst, but also became incorporated into the resulting polyester chain. The copolymerization reaction with succinic and phthalic anhydrides and the molecular weight of the resulting polyester were studied in relation to oxirane type (Table 3). The structure of the end groups was examined by carrying out the reactions at the succinic anhydride/ethylene oxide/amine (TPA or Py) mole ratios of 1:1:1.5. ¹H-NMR (Fig. 3) and MALDI ToF mass spectra showed counter-ions of the ammonium-carboxylic structure (I) to have formed, in which the initiator molecule was bonded to the ethylene oxide monomeric unit rather than to the anhydride monomeric unit (as suggested before, *cf.* eqn. 1). To study the effect of SO₂ on copolymerization, poly(2-vinylpyridine) was used as initiator, whereby the products containing the initiator could be separated from other products (Fig. 5). To confirm the suggested mechanism of amine-initiated copolymerization of oxiranes with cyclic anhydrides of carboxylic acids in the presence of catalytic amounts of SO₂ (eqns. 7—9), the isolated zwitter-ion (II) was made to react with succinic anhydride. The resulting product (III) was found (¹H-NMR spectra, Fig. 6) to be terminated with an SO₂ monomeric unit attached to the anionic backbone end and allowed to see that ammonium-sulfite ions were also formed during the polymerization which were transesterified under the influence of the anhydrides. A mechanism is suggested to explain the formation of cyclic products in terms of the “back-biting” reactions (eqns. 10—12).

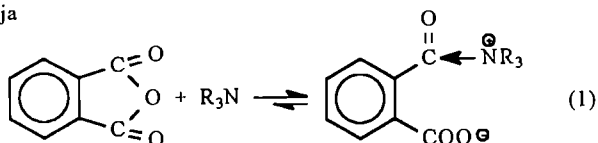
Key words: polyesters, anionic copolymerization, cyclic anhydrides, oxiranes, sulfur dioxide, mechanism of initiation.

Anionowa kopolimeryzacja oksiranów z cyklicznymi bezwodnikami kwasów karboksylowych jest jedną z praktycznych metod syntezy poliestrów a także sieciowania żywic epoksydowych [1—3]. Procesy te mogą być inicjowane przez bardzo wiele związków o charakterze nukleofilowym, takich jak aminy, alkoholany, sole i różnego typu związki metaloorganiczne. Na ogół przyjmuje się, że na pierwszym etapie inicjator reaguje

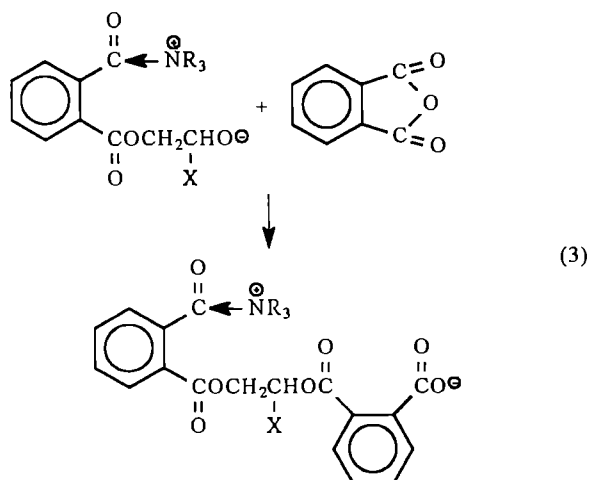
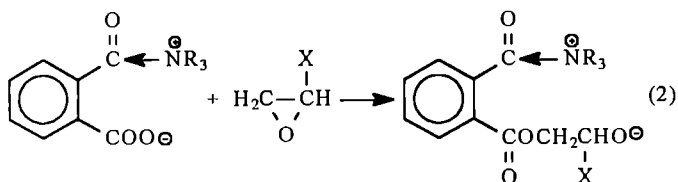
z cząsteczką oksiranu tworząc anionowe centrum aktywne, a jedynie w przypadku reakcji inicjowanych przez aminy postulowany jest atak czynnika nukleofilowego na cząsteczkę bezwodnika, prowadzący do utworzenia jonu obojnaczego z kationem amoniowym i anionem karboksylanowym. Twórcą tej koncepcji był Fisher [4], który na podstawie badań kinetycznych kopolimeryzacji z udziałem bezwodnika ftalowego zapro-

ponował następujący schemat reakcji elementarnych:

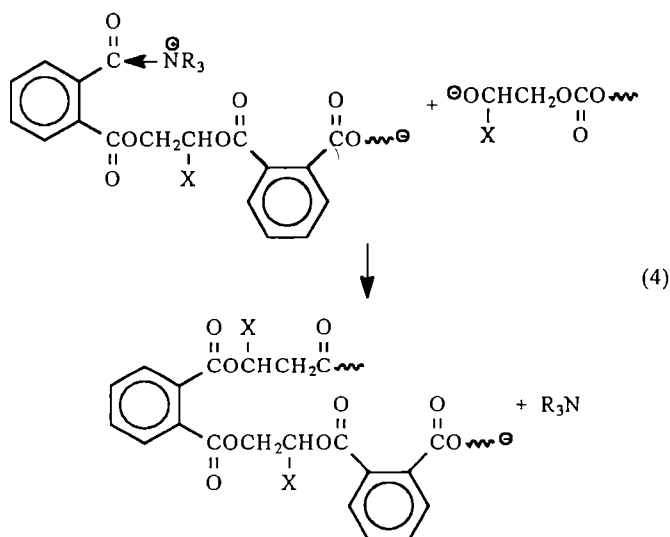
Inicjacja



Propagacja



Terminacja centrów alkoholowych



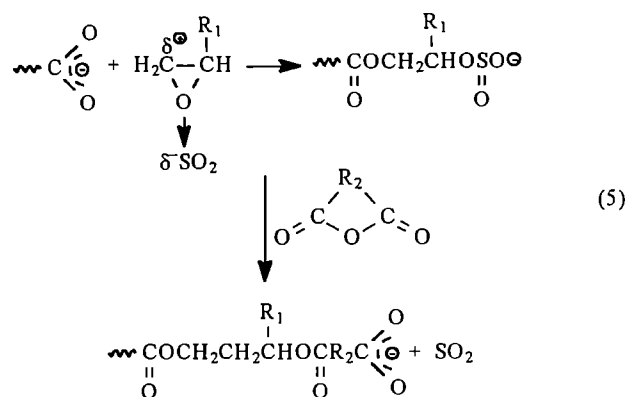
Na etapie propagacji przebiega przemiana addycji oksiranów do anionów karboksylanowych (2) i bezwodników do anionów alkoholowych (3). Alkoholowe centra aktywne zanikają w wyniku ataku anionu na atom węgla w kationie amoniowym i eliminacji cząsteczki aminy (4). Udział jonów karboksylanowych na etapie terminacji nie był dotychczas opisany w lite-

raturze. Mechanizm ten ma szereg wariantów uwzględniających obecność różnego typu aktywatorów, ale pierwszy etap procesu (reakcja inicjacji) nie jest kwestionowany i można go znaleźć w monografiach oraz podręcznikach [1, 2, 5].

Syntezę poliestrów wg tej metody prowadzi się na ogół w temperaturze przekraczającej 100°C, a etapem limitującym szybkość procesu jest addycja oksiranu do anionu karboksylanowego [równanie (2)].

W jednej z naszych wcześniejszych prac [6] stwierdziliśmy, że oksirany łatwo ulegają przyłączeniu do anionów karboksylanowych w obecności SO₂. Przyczyną wzrostu reaktywności pierścienia oksiranowego jest tu prawdopodobnie zmniejszenie gęstości elektronów na atomach węgla w wyniku utworzenia kompleksu z dwutlenkiem siarki.

Celem niniejszej pracy było sprawdzenie, czy aktywujący wpływ SO₂ na reaktywność pierścienia oksiranowego można wykorzystać do katalizowania kopolimeryzacji oksiranów z cyklicznymi bezwodnikami kwasów karboksylowych. Aby taki proces był możliwy, po przyłączeniu kompleksu oksiran-SO₂ do anionu karboksylanowego powinna nastąpić transestryfikacja utworzonych jonów siarczynowych w reakcji z bezwodnikiem kwasu karboksylowego:



Przy okazji tych badań postanowiliśmy zweryfikować mechanizm inicjacji w obecności amin poprzez analizę struktury powstających kationów amoniowych. Jako inicjatory wybraliśmy tri-*n*-propyloaminę (TPA) i pirydynę (Py).

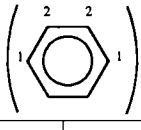
CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Monomery (bezwodnik bursztynowy lub ftalowy i różne oksirany), rozpuszczalniki i inicjatory oczyszczano metodą destylacji lub krystalizacji z chloroformu w atmosferze odwodnionego i odtlenionego azotu. Reakcje kopolimeryzacji prowadzono w szklanych cylindrycznych reaktorach zaopatrzonych w metalowe pokrywy i uszczelki umożliwiające dozowanie reagentów. Bezwodniki dozowano w postaci roztworów w acetonitrylu (5–8 g w 10 cm³). Oksirany (z wyjątkiem tlenku etylenu) wprowadzono za pomocą strzykawki. Tlenek

etyleny i SO₂ wykraplasto, chłodząc reaktor do temp. -78°C. Konwersje monomerów określano na podstawie analizy widm ¹H-NMR mieszaniny poreakcyjnej, a w niektórych układach także na podstawie zmian intensywności pasm charakterystycznych dla drgań rozciągających grupy karbonylowej w bezwodniku bursztynowym przy 1780 cm⁻¹ i grupach estrowych przy ok. 1730 cm⁻¹. Przed pomiarami usuwano pod zmniejszonym ciśnieniem wszystkie składniki lotne, a pozostałość rozpuszczano w CDCl₃ lub DMSO-d₆. Widma ¹H-NMR rejestrowano w aparacie "Varian VXR-300 MHz". W tabeli 1 podano charakterystyczne wartości przesunięć chemicznych protonów w widmach poliestrów otrzymanych w niniejszej pracy.

Tabela 1. Przesunięcia chemiczne protonów w poliestrach o wzorze ogólnym -CH₂CH(R₁)OC(O)R₂C(O)- otrzymanych w reakcjach oksiranów z cyklicznymi bezwodnikami (bursztynowym lub ftalowym)

Tabela 1. Chemical shifts of protons in polyesters prepared by reactions of oxiranes with cyclic anhydrides (succinic or phthalic)

Mer oksiranu				Mer bezwodnika		
R ₁	δ(CH ₂)	δ(CH)	δ(R ₁)	δ(-CH ₂ CH ₂ -)		
					1	2
H	4,20			2,65		
	4,48				7,70	7,50
CH ₃	4,15	4,80	1,37	2,68		
	4,45	5,40	1,34		7,68	7,49
CH ₂ Cl	4,30	5,25	3,60	2,70		
)		4,40	1,20—1,40	2,70		
)		5,15	1,20—2,20		7,62	7,49

) Jako oksiranu użyto tlenku cykloheksenu.

Produkty niektórych reakcji wytrącano, wlewając mieszaninę reakcyjną do metanolu. Frakcje nierozpuszczalne w metanolu suszono pod zmniejszonym ciśnieniem w temp. 50°C, a następnie oznaczano ich skład elementarny oraz ciężary cząsteczkowe metodami osmometrii bezmembranowej (aparat firmy Knauer, roztwór CHCl₃, temp. 37°C), GPC ("Spectra-Physics" z refraktometrem różnicowym "Shodex RJ SE-61" i kolumną "MIXED-E" wypełnioną "PL-gel" 3 μm) oraz MALDI ToF (Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation Time of Flight) ("MALDI 4" firmy Kratos).

Pomiary różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) wykonywano za pomocą aparatu "Perkin-Elmer" (próbka 10—25 mg, szybkość ogrzewania 20°C/min, zakres temp. 20—110°C). Widma FTIR rejestrowano aparatem "FTS 165" firmy BIO-RAD w zakresie 400—4000 cm⁻¹ (rozdzielczość 4 cm⁻¹), umieszczając próbki pomiędzy dwoma okienkami z KBr.

Jon obojnaczy (III) (patrz dalszy tekst) otrzymano w sposób opisany w pracy [7]. Charakterystykę spektralną tego jonu oraz produktów reakcji modelowych podano w dalszej części artykułu. Szczegółowe informacje dotyczące procedur doświadczalnych są zawarte w [8].

WYNIKI BADAŃ

Kopolimeryzacja bezwodnika bursztynowego z tlenkiem etylenu

Większość reakcji kopolimeryzacji katalizowanych przez SO₂ prowadzono w temp. 50—60°C w roztworze acetonitrylu, w obecności 1% mol. TPA jako inicjatora, używając równomolowych ilości monomerów (tabela 2). W temp. 50°C w nieobecności SO₂ tlenek etylenu

Tabela 2. Kopolimeryzacja bezwodnika bursztynowego (BB) z tlenkiem etylenu (TE) wobec tri-*n*-propyloaminy (TPA) jako inicjatora i SO₂ jako katalizatora¹⁾

Tabela 2. Copolymerization of succinic anhydride (BB) and ethylene oxide (TE) catalyzed by SO₂¹⁾

SO ₂ , % mol. w przeliczeniu na TE	Temp., °C	Czas, h	Konwersja BB, %	M _n , g/mol	
				osmometr.	teoret.
0	50	24	0		
2,5	jw.	jw.	90	8400	12 450
5,0	jw.	jw.	90	4800	11 800
10,0	jw.	jw.	80	1470 ²⁾	
25,0	jw.	jw.	75	1550 ²⁾	
0	60	6	ślady		
jw.	jw.	12	27		
jw.	jw.	24	37		
jw.	jw.	48	70		
2,5	jw.	1	10		
jw.	jw.	2	50	1700	6980
jw.	jw.	6	80	4900	11 090
jw.	jw.	12	98		13 550

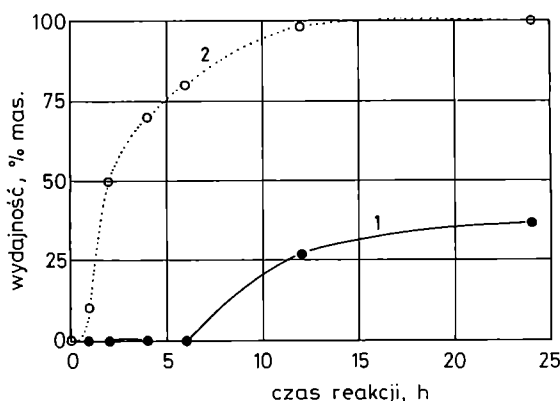
¹⁾ 50% mol. TE, TPA 1% mol. w stosunku do TE, rozpuszczalnik: acetonitryl.

²⁾ Terpolimer zawierający 50% mol. merów TE, 38% mol. merów BB i 12% mol. merów SO₂.

prawie nie ulega kopolimeryzacji z bezwodnikiem bursztynowym. W temp. 60°C kopolimeryzacja niekatalizowana rozpoczyna się po około sześciogodzinnym okresie indukcji, a po 24 h konwersja monomerów wynosi ok. 40% (rys. 1). W obecności 2,5% mol. SO₂ okres indukcji jest znacznie krótszy, po ok. jednej godzinie

następuje znaczne przyspieszenie reakcji, a po 12 h konwersja monomerów jest bliska 100%.

Analiza elementarna produktów nie wykazała obecności siarki, a ich widma IR i NMR zawierają sygnały charakterystyczne dla poli(bursztynianu etylenu). W widmach DSC występuje wyraźny pik topnienia fazy krystalicznej z maksimum w temp. ok. 107°C, która to wartość jest bliska danym literaturowym — 103, 108°C



Rys. 1. Wpływ SO_2 na przebieg anionowej kopolimeryzacji tlenku etylenu z bezwodnikiem bursztynowym (1:1 molarowo): 1 — bez SO_2 , 2 — 2,5% mol. SO_2 (temp. 60°C, rozpuszczalnik — acetonitryl, inicjator — 1% mol. TPA)

Fig. 1. The effect of SO_2 on anionic copolymerization of ethylene oxide with succinic anhydride (1:1 by mole): 1 — with no SO_2 added, 2 — with 2.5 mol % SO_2 added (at 60°C; in acetonitrile as solvent and with 1 mol % TPA as initiator)

[9] w przypadku tej przemiany w poli(bursztynianie etylenu).

Liczbowo średni ciężar cząsteczkowy M_n (wyznaczony osmometrycznie) zwiększa się ze wzrostem konwersji i osiąga wartość ok. 5000 g/mol; jednak jest on ponad dwukrotnie mniejszy od M_w obliczonego teoretycznie w przypadku polimeru żyjącego, w którym wszystkie cząsteczki aminy zainicjowały proces polimeryzacji (tabela 2).

Wstępne badania wskazują, że omawiane polimery charakteryzują się dość szerokim rozkładem ciężarów cząsteczkowych. Na przykład, produkt o M_n ok. 5000 g/mol można rozdzielić na frakcję rozpuszczalną i nierozpuszczalną w THF. Wartość M_n pierwszej z nich, wyznaczona metodą GPC (z użyciem standardów polistyrenowych), wynosi 3700 g/mol, a stopień polidispersyjności 1,40, drugiej zaś, odpowiednio, 5700 g/mol i 1,23.

Jak widać z tabeli 2, liczbowo średni ciężar cząsteczkowy produktów zmniejsza się ze wzrostem zawartości SO_2 . W układzie reakcyjnym zawierającym 10% mol. SO_2 związek ten jest już nie tylko katalizatorem, lecz staje się monomerem i zostaje wbudowany do łańcucha polimeru. Interpretację tych zjawisk zawiera przedstawiona w dalszym tekście dyskusja.

Kopolimeryzacja różnych oksiranów z bezwodnikiem bursztynowym lub bezwodnikiem ftalowym

Tabela 3 zawiera wyniki inicjowanej przez TNP i katalizowanej przez SO_2 kopolimeryzacji z udziałem bezwodnika bursztynowego (BB) lub bezwodnika ftalowego (BF) oraz różnych oksiranów, mianowicie tlenku etylenu, tlenku propylenu, tlenku cykloheksenu i epichlorohydryny. We wszystkich badanych układach po upływie 24 h reakcji w temp. 50°C oceniano metodą spektroskopii IR stopień konwersji bezwodnika, a następnie wyodrębniano frakcję, która wytrącała się pod

T a b e l a 3. Inicjowana przez tri-*n*-propyloaminę (TPA) i katalizowana przez SO_2 kopolimeryzacja bezwodnika bursztynowego (BB) lub ftalowego (BF) z różnymi oksiranami¹⁾

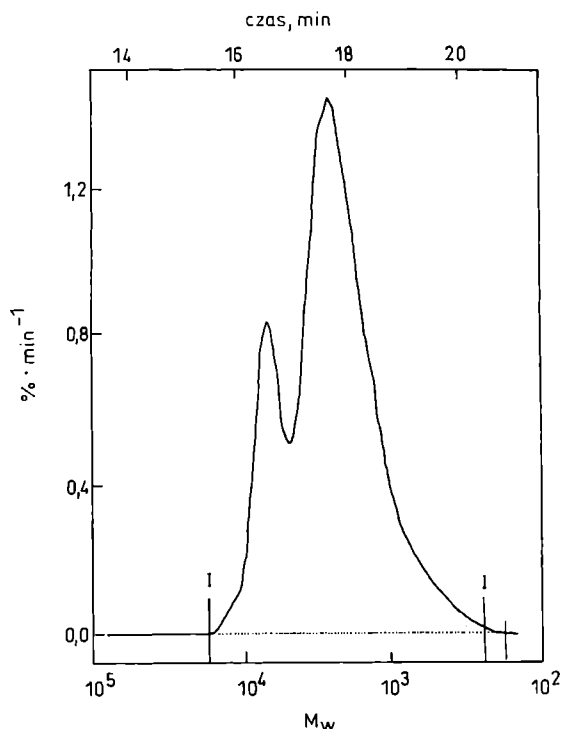
T a b l e 3. Copolymerization of succinic (BB) or phthalic (BF) anhydride with various oxiranes¹⁾

Bezwodnik	Oksiran	Konwersja bezwodnika, %	Frakcja wytrącona metanolem		
			wydajność, %	M_n	M_w/M_n (GPC)
BB	tlenek etylenu	90	78		
jw.	tlenek propylenu	85	40	5490	1,07
jw.	epichlorohydryna	85	60	2920	1,24
jw.	tlenek cykloheksenu	50	0		
BF	tlenek etylenu	100	80	2150	1,68
jw.	tlenek propylenu	85	50	5380 6650	1,13 ²⁾ 1,07
jw.	tlenek cykloheksenu	80	35	3660	1,12

¹⁾ 50% mol. oksiranu, 47,5% mol. bezwodnika, 2,5% mol. SO_2 , 1% mol. TPA (w stosunku do oksiranu), rozpuszczalnik acetonitryl, temp. 50°C, czas 24 h.

²⁾ Bimodalny rozkład ciężaru cząsteczkowego.

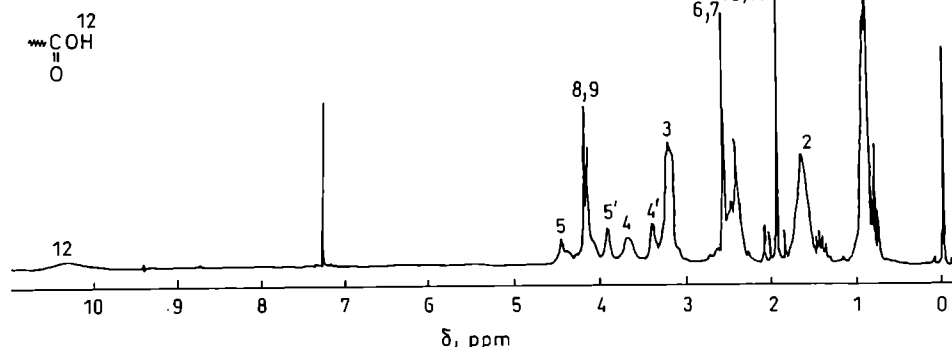
wplywem metanolu. Konwersja bezwodników w tych reakcjach wynosiła 50—100%, a wydajność frakcji wytrąconej metanolem mieściła się na ogół w przedziale 35—80%; jedynie w przypadku kopolimeryzacji BB z tlenkiem cykloheksenu nie udało się wyodrębnić produktów nierozpuszczalnych w metanolu. Analiza elementarna wytrąconych produktów nie wskazywała na obecność siarki, a ich widma IR i $^1\text{H-NMR}$ zawierały sygnały typowe dla poliesterów. Liczbowo średnie ciężary cząsteczkowe tych produktów zawierały się w granicach 2000—7000 g/mol a ich polidispersyjność była bardzo zróżnicowana: od rozkładów wąskich (M_w/M_n w przedziale 1,07—1,12) do układów bimodalnych (jak np. na rys. 2). Frakcje rozpuszczalne w mieszaninie acetonitrylu i metanolu nie były dokładnie analizowane, ale ich widma IR oraz scharakteryzowane w tabeli 1 widma $^1\text{H-NMR}$ pozwalają sądzić, że są to żywicę poliesterowe (tabela 1).



Rys. 2. Przykład bimodalnej krzywej GPC poli(ftalanu etylenu) otrzymanego w reakcji inicjowanej przez TPA i katalizowanej przez SO_2

Fig. 2. Illustrative bimodal GPC curve of poly(ethylene phthalate) prepared by the reaction initiated by TPA and catalyzed by SO_2

Zarówno konwersja bezwodników, jak i wydajność frakcji wytrąconej metanolem w reakcjach z udziałem podstawionych oksiranów jest mniejsza niż w reakcjach z tlenkiem etylenu; efekt ten jest najbardziej wyraźny w przypadku tlenku cykloheksenu, prawdopodobnie wskutek najsilniejszych zawań przestrzennych na etapie addycji oksiranu do jonów karboksylanowych.

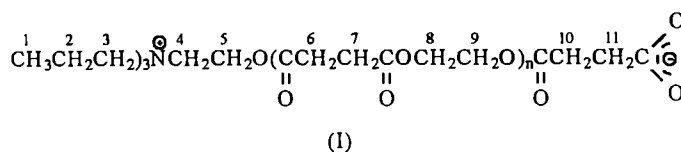


Rys. 3. Widmo $^1\text{H-NMR}$ produktów reakcji TE z BB inicjowanej Py (1:1:1,5 molowo) [sygnały 1—11 por. wzór (I)]

Fig. 3. The $^1\text{H-NMR}$ spectrum of products of the reaction of ethylene oxide (TE) with succinic anhydride (BB) initiated with pyridine (Py) (1:1:1.5 by moles) [signals 1—11, cf. formula (I)]

Badania budowy grup końcowych

W widmach $^1\text{H-NMR}$ otrzymywanych przez nas poliesterów są widoczne słabe sygnały pochodzące od fragmentów inicjatora: triplet przy ok. 1,0 ppm (CH_3) i rozmyte sygnały grup CH_2 przy ok. 1,8 i 3,3 ppm. Aby dokładniej poznać strukturę powstającego kationu amoniowego i wyrobić sobie pogląd na mechanizm inicjacji, przeprowadziliśmy w temp. 60°C reakcję bezwodnika bursztynowego z tlenkiem etylenu (TE) i TPA (stosunek molowy reagentów wynosił 1:1:1,5, a więc udział aminy był bardzo duży). Analiza widma $^1\text{H-NMR}$ oleistych produktów pozostałych po odpędzeniu rozpuszczalników (rys. 3) wskazuje, że zawierają one niewielką ilość nieprzereagowanej TPA (CH_3 — 0,78 ppm, CH_2 — 1,42 i 2,50 ppm) oraz jony obojętne (I) o strukturze amoniowo-karboksylanowej, zawierające równomolowe ilości BB i TE:



Jak widać, w proponowanych strukturach cząsteczka inicjatora jest połączona z merem tlenku etylenu a nie, jak dotychczas sądzono, z merem bezwodnika [por. równanie (1)]. Podstawową przesłanką na rzecz takiej struktury są położenia sygnałów charakterystycznych dla merów TE. Można je podzielić na trzy grupy. Pierwsza to sygnały w jednostkach powtarzalnych bursztynianu etylenu, 8 i 9 (δ ok. 4,2 ppm). Do drugiej

grupy można zaliczyć sygnały grup metylenowych w grupach estrowych na kationowych końcach łańcucha, 5 i 5'. W zależności od tego, czy przeważa efekt indukcyjny kationu, czy też anionu, mogą one mieć przesunięcia chemiczne nieznacznie wyższe lub nieznacznie niższe od przesunięć obserwowanych w merze bursztynianu etylenu. Ostatnia grupa to sygnały grup metylenowych meru tlenu etylenu związanych bezpośrednio z atomem azotu, 4 i 4' ($\delta = 3,40\text{—}3,60$ ppm). Ich przesunięcia chemiczne są nieco wyższe od przesunięć analogicznych grup metylenowych z podstawników alkilowych w kationie amoniowym 3, wskutek odsłaniającego efektu grup estrowych związanych z sąsiadującymi z nimi grupami metylenowymi 5 lub 5'. Położenie sygnałów protonów w merze TE związanym z atomem azotu zależy od długości łańcucha oligomeru. Sądzymy, że sygnały o najniższym przesunięciu chemicznym (oznaczone jako 4' i 5') odpowiadają produktowi o najmniejszym ciężarze cząsteczkowym [$n = 0$ we wzorze (I)] ze względu na najmniejszą odległość od ładunku ujemnego na końcu łańcucha.

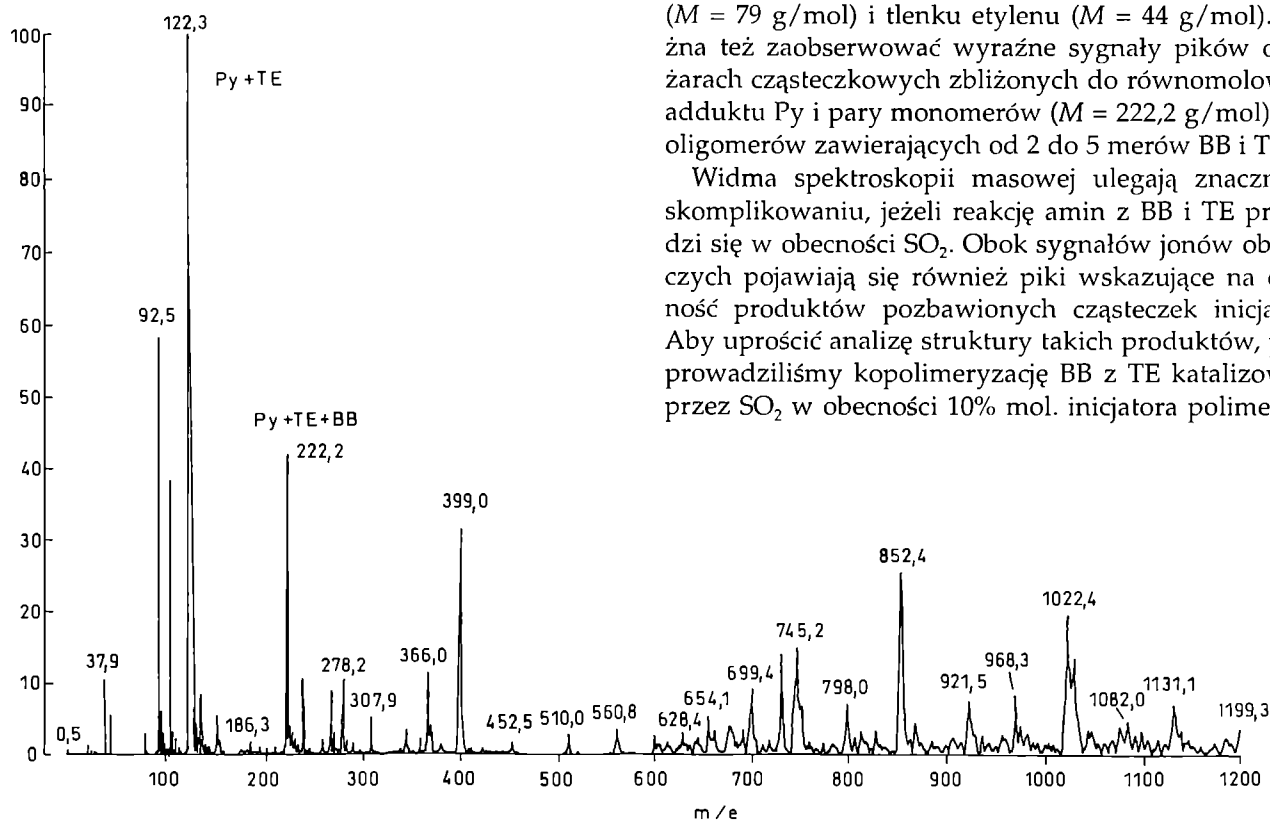
Sygnały charakterystyczne dla merów bezwodnika występują w zakresie $\delta = 2,30\text{—}2,70$ ppm. Na podstawie zmian ich względnej intensywności w układach o coraz to mniejszym udziale aminy [co wynika ze wzrostu wskaźnika n we wzorze (I)] można sądzić, że grupa sygnałów o wyższych przesunięciach odpowiada grupom metylenowym 10 związanym z grupą karbonylową w merach bursztynianu etylenu, a słabsze sygnały

przy wyższym polu odpowiadają grupie metylenowej 11, najbliższej końca anionowego. Naszą hipotezę o powstawaniu anionu karboksylanowego, a nie alkoholanowego, w układach [por. równanie (2)] potwierdza także obecność w niektórych widmach słabego sygnału przy ok. 10,2 ppm, charakterystycznego dla protonów w grupach karboksylowych, które powstają w reakcji anionu karboksylanowego z niewielkimi ilościami wody obecnej w rozpuszczalniku.

Na podstawie względnej intensywności sygnałów można oszacować, że gdy wyjściowy stosunek BB:TE:TPA wynosi 1:1:1,5, w powstających jonach obojnacznych (I) na 1 mol inicjatora przypada średnio 2,2 mola każdego z monomerów. Widma masowe otrzymanych produktów wykonane techniką MALDI ToF zawierają intensywny sygnał o m/e 288,8, który można przypisać jonowi obojnaczemu z przyłączonym protonem. Dalsze sygnały odpowiadają analogicznym produktom powiększonych o 1—7 merów bursztynianu etylenu ($M = 144,1$ g/mol).

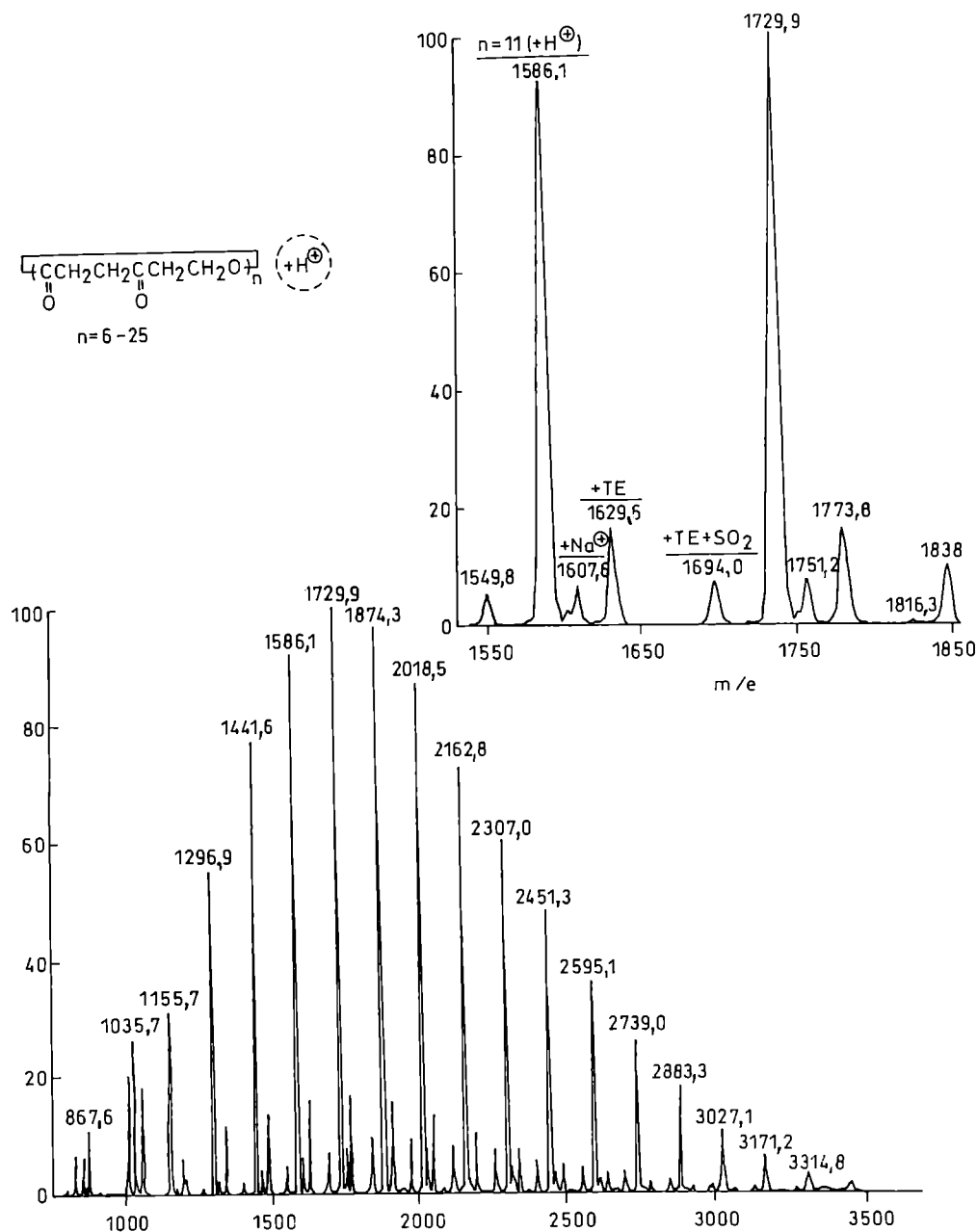
Podobną reakcję przeprowadziliśmy, stosując zamiast TPA pirydynę (Py) jako czynnik nukleofilowy. W otrzymanej w tym układzie mieszaninie jonów obojnacznych średni stosunek molowy merów BB i TE do kationów pirydynowych (wyznaczony na podstawie analizy widm $^1\text{H-NMR}$) wynosił ok. 2,1. W widmach wykonanych techniką MALDI ToF dominują piki powstające w wyniku fragmentacji jonów obojnacznych (rys. 4). Najbardziej intensywny pik ma wartość m/e 122,3, co wskazuje na istnienie wiązania pomiędzy cząsteczką Py ($M = 79$ g/mol) i tlenu etylenu ($M = 44$ g/mol). Można też zaobserwować wyraźne sygnały pików o ciężarach cząsteczkowych zbliżonych do równomolowego adduktu Py i pary monomerów ($M = 222,2$ g/mol) oraz oligomerów zawierających od 2 do 5 merów BB i TE.

Widma spektroskopii masowej ulegają znacznemu skomplikowaniu, jeżeli reakcję amin z BB i TE prowadzi się w obecności SO_2 . Obok sygnałów jonów obojnacznych pojawiają się również piki wskazujące na obecność produktów pozbawionych cząsteczek inicjatora. Aby uprościć analizę struktury takich produktów, przeprowadziliśmy kopolimeryzację BB z TE katalizowaną przez SO_2 w obecności 10% mol. inicjatora polimerycz-



Rys. 4. Widmo MALDI ToF produktów reakcji TE z BB inicjowanej Py (1:1:1,5 molowo)

Fig. 4. MALDI ToF spectrum of products of reaction of TE with BB initiated with Py (1:1:1.5 by moles)



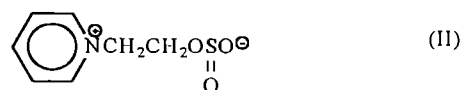
Rys. 5. Widmo MALDI ToF poli(bursztynianu etylenu) otrzymanego wobec poli(*N*-winylopirydyny) i SO_2
 Fig. 5. The MALDI-ToF mass spectrum of poly(ethylene succinate) prepared in the presence of poly(*N*-vinylpyridine) and sulfur dioxide

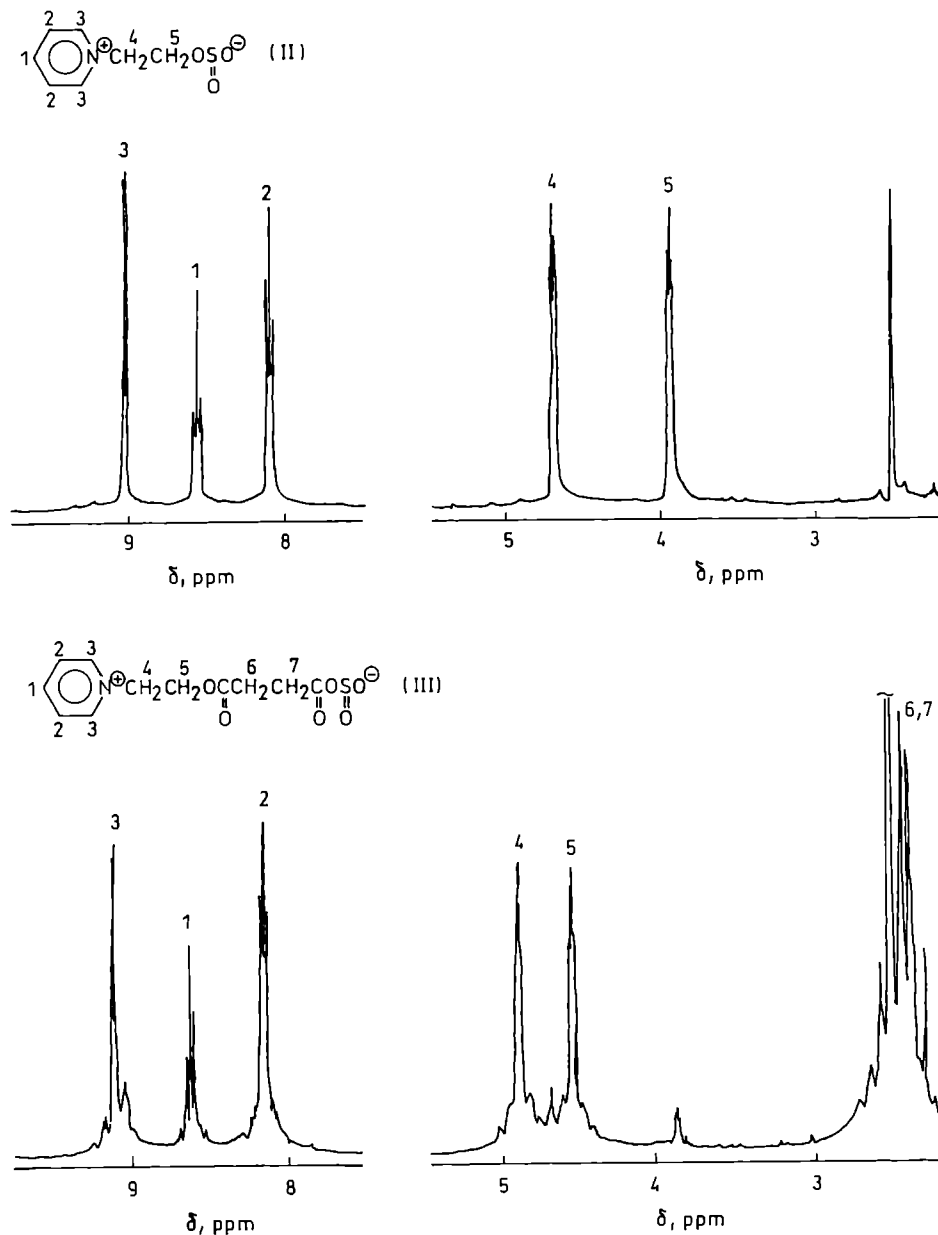
nego — poli(2-winylopirydyny). W tym przypadku po zakończeniu reakcji uzyskiwaliśmy nierozpuszczalną w środowisku reakcji frakcję poli(bursztynianu etylenu) szczepionego merami poli(2-winylopirydyny) oraz frakcję rozpuszczalną, nie zawierającą fragmentów inicjatora. Rysunek 5 przedstawia widmo MALDI ToF frakcji rozpuszczalnej i jego powiększony fragment pokazujący występującą regularnie sekwencję sygnałów. Sygnały główne odpowiadają cyklicznym poli(bursztynianom etylenu), do których jest przyłączony proton; towarzyszy im mały pik odpowiadający adduktowi cyklicznego estru z kationem sodowym. Pozostałe dwa piki w każdej sekwencji odpowiadają cyklicznym estrum z dodatkowym merem TE oraz cyklicznym pro-

duktom zawierającym mery bursztynianu etylenu i jeden mer siarczynu etylenu.

Transestryfikacja jonów siarczynowych

Analizując widma $^1\text{H-NMR}$ produktów reakcji Py, BB i TE prowadzonej w obecności SO_2 stwierdziliśmy, że w niektórych układach występują sygnały charakterystyczne dla jonu obojnego (II) powstającego w reakcji Py z TE i SO_2 .





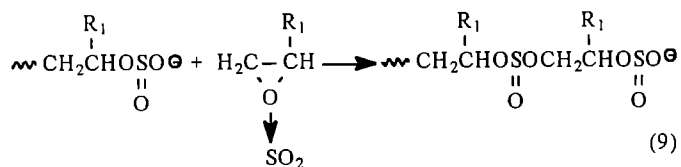
Rys. 6. Widma $^1\text{H-NMR}$ jonów obojnych (II) i (III)
 Fig. 6. The $^1\text{H-NMR}$ spectra of zwitter-ions II and III

Z naszych poprzednich prac wiadomo, że tego typu jon można wyodrębnić prowadząc reakcję w temperaturze pokojowej w nadmiarze dwutlenku siarki [7, 10]. Rysunek 6 przedstawia widmo $^1\text{H-NMR}$ jonu (II). Można przypuszczać, że powstaje on również w warunkach reakcji katalitycznych, a następnie ulega transestryfikacji pod wpływem bezwodnika kwasu karboksylowego. Aby sprawdzić tę hipotezę, przeprowadziliśmy reakcję wyizolowanego jonu pirydynowo-siarczynowego z BB w temp. 60°C . Przedstawione na rys. 6 widmo $^1\text{H-NMR}$ otrzymanego produktu (III) [por. równanie (6)] wskazuje, że w wyniku reakcji następuje wyraźne zwiększenie przesunięcia chemicznego sygnałów protonów grup CH_2 meru tlenku etylenu, co świadczy o zmniejszeniu elektronodonorowego efektu anionowego

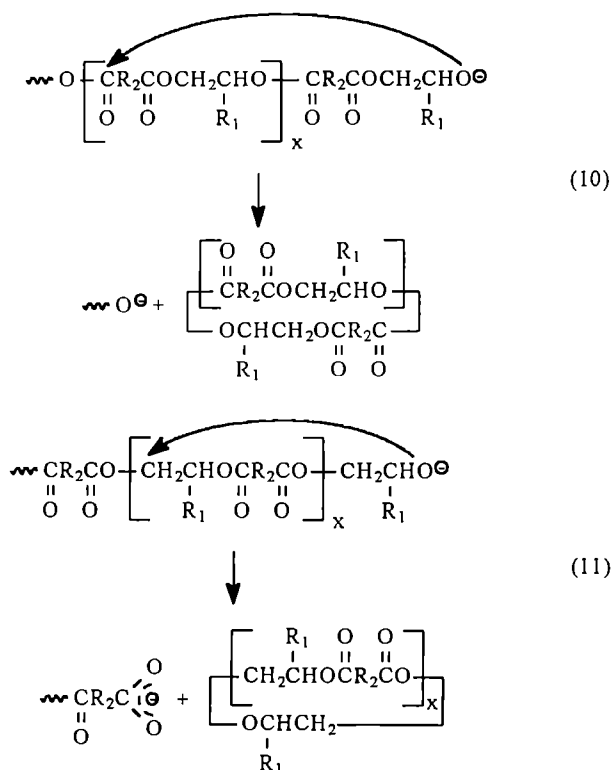
końca łańcucha. Przy $\delta = 2,30$ i $2,40$ ppm pojawiły się dwa triplety charakterystyczne dla meru przereagowanego BB. Z intensywności poszczególnych sygnałów wynika, że jedna cząsteczka jonu obojnego (II) reaguje z jedną cząsteczką BB. Z kolei analiza elementarna otrzymanego po usunięciu składników lotnych produktu (III) o wzorze sumarycznym $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_6\text{NS}$ wskazuje, że zawiera on nadal w swej strukturze mer SO_2 :

Wzór sumaryczny	Zawartość, %:	C	H	N	S
$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_6\text{NS}$ (III)	Obliczona:	45,99	4,53	4,89	11,15
	Otrzymana:	46,58	4,99	4,89	10,09

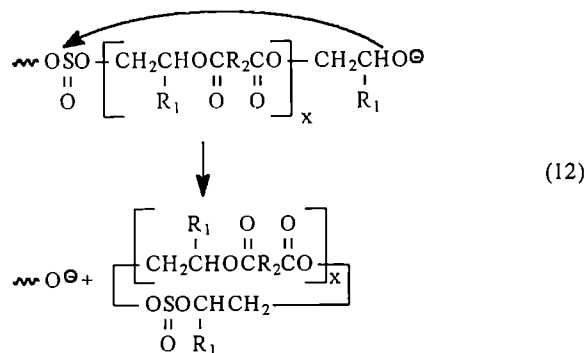
W widmach IR produktu nie obserwuje się sygnałów charakterystycznych dla anionów karboksylanowych (ν_{CO} ok. 1600 i 1400 cm^{-1}), a pasma drgań rozciągających



Jeśli obecny w układzie SO_2 zostanie całkowicie wbudowany w strukturę łańcucha, to wówczas w wyniku niekatalizowanej addycji mogą powstać wolne jony karboksylanowe i alkoholane. Te ostatnie, jak wiadomo, bardzo łatwo mogą atakować centra elektrofilowe w łańcuchu polimeru (reakcja typu "back biting"), tworząc produkty cykliczne:



Atak na atom węgla grupy karbonylowej prowadzi do powstania cyklicznych estrów o jednakowej liczbie merów oksiranu i bezwodnika [równanie (10)]. Cykliczne estry zawierające dodatkowy mer oksiranu powstają wskutek ataku na mer oksiranu [w środku, bądź na początku łańcucha — równanie (11)], natomiast produkty cykliczne zawierające dodatkowy mer siarczynu alkilenu tworzą się prawdopodobnie w wyniku ataku na atom siarki wbudowany do łańcucha [równanie (12)].



Przebieg tych reakcji sprawia, że otrzymane produkty charakteryzują się stosunkowo niewielkim liczbowo średnim ciężarem cząsteczkowym, dość dużym stopniem polidispersyjności, a niekiedy wyraźnie bimodalnym rozkładem ciężarów cząsteczkowych.

Praca była finansowana w ramach grantu KBN nr 503/G/102/0012.

LITERATURA

1. Ishii Y., Sakai S.: w "Ring Opening Polymerization" (red. Frish K. C., Regen L. S.), Marcel Dekker, Nowy Jork 1968, str. 17.
2. Tanaka Y., Mika T. F.: w "Epoxy Resins" (red. May C. A., Tanaka Y.), Marcel Dekker, Nowy Jork 1973, str. 13.
3. Lustoń J., Vašš F.: *Adv. Polym. Sci.* 1984, 56, 91 i cytowane tam prace.
4. Fisher R. F.: *J. Polym. Sci.* 1960, 44, 155.
5. Brojer Z., Hertz Z., Penczek P.: "Żywice epoksydowe", WNT, Warszawa 1982, str. 121.
6. Florjańczyk Z., Raducha D.: *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 1993, 14, 2605.
7. Florjańczyk Z., Raducha D.: *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 1991, 12, 393.
8. Kozera-Szałkowska A.: "Badania nad reakcjami terpolimeryzacji SO_2 , oksiranów i niektórych monomerów karbonylowych", praca doktorska, Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny, 1997.
9. Miller R. L.: w "Polymer Handbook" (red. Brandrup I. B., Immergut E. U.), J. Willey, Nowy Jork 1989, rozdz. 6., str. 48.
10. Florjańczyk Z., Raducha D., Kozera-Strzałkowska A.: *Macromolecules* 1996, 29, 826.